

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 136 058 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

26.09.2001 Bulletin 2001/39

(51) Int Cl.7: **A61K 7/02**, C08J 3/09,

C08L 83/12

(21) Numéro de dépôt: **01400373.5**

(22) Date de dépôt: **13.02.2001**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

Etats d'extension désignés:

**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeur: **Lorant, Racula**

**94320 Thiais (FR)**

(74) Mandataire: **Rasson, Catherine**

**L'OREAL-DPI**

**6 rue Bertrand Sincholle**

**92585 Clichy Cedex (FR)**

(30) Priorité: **21.03.2000 FR 0003589**

(71) Demandeur: **L'OREAL**

**75008 Paris (FR)**

(54) **Composition sous forme d'émulsion eau-dans-huile et ses utilisations cosmétiques**

(57) L'invention se rapporte à une composition sous forme d'une émulsion eau dans huile, contenant dans un milieu physiologiquement acceptable, une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend des particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et en ce que la phase aqueuse comprend au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfo-

nique) réticulé et neutralisé.

La composition selon l'invention a l'avantage d'être très stable et ce, même en l'absence d'électrolyte et/ou même en présence d'une quantité importante de phase aqueuse.

Cette composition est utilisable notamment dans les domaines cosmétique et/ou dermatologique et constitue notamment un produit de soin et/ou de maquillage et/ou de démaquillage, apportant beaucoup de fraîcheur lors de l'application sur la peau.

**EP 1 136 058 A1**

## Description

[0001] L'invention se rapporte à une composition se présentant sous forme d'une émulsion eau-dans-huile (E/H) comportant un organopolysiloxane élastomère réticulé oxyalkyléné et un polymère particulier, et à ses utilisations notamment dans les domaines cosmétique et/ou dermatologique, en particulier comme produits de soin, de nettoyage et/ou de maquillage de la peau.

[0002] Dans les domaines cosmétique ou dermatologique, il est courant d'utiliser des compositions ayant l'aspect d'une crème et constituées d'une émulsion eau-dans-huile (E/H) comportant une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse. Une crème est, dans les domaines considérés, une composition présentant une certaine viscosité, par opposition aux compositions liquides ou semi-liquides telles que les lotions et les laits, ou encore aux compositions solides.

[0003] Les émulsions E/H comportent une phase continue huileuse et permettent donc de former à la surface de la peau un film lipidique qui prévient la perte d'eau transépidermique et protège la peau des agressions extérieures. Ces émulsions sont particulièrement appropriées pour protéger et nourrir la peau, et en particulier pour traiter les peaux sèches.

[0004] Toutefois, les crèmes sous forme d'émulsions E/H présentent l'inconvénient d'être inconfortables du fait de la sensation grasse, lourde et parfois même collante, apportée par cette phase grasse externe qui subsiste sur la peau. Ainsi, ces crèmes sont en général utilisées pour les peaux sèches, étant trop grasses pour être utilisées sur les peaux grasses. De plus, elles n'apportent pas de fraîcheur et sont généralement trop riches en huiles pour être utilisées pendant l'été ou dans les pays chauds.

[0005] Pour surmonter ces inconvénients, il a été envisagé de préparer des émulsions E/H à forte teneur en eau. Toutefois, la teneur en eau ne peut pas être trop importante pour des raisons de stabilité, ou alors une forte teneur en eau doit être compensée par l'ajout de plusieurs tensioactifs qui peuvent nuire au confort de la composition finale et même entraîner des problèmes d'irritations cutanées notamment chez les sujets à peaux sensibles, et/ou par l'ajout d'électrolytes qui ont l'inconvénient d'être incompatibles avec un nombre important d'ingrédients et principes actifs qu'on utilise dans les compositions cosmétiques et dermatologiques.

[0006] Il subsiste donc le besoin d'une composition sous forme d'une émulsion eau-dans-huile utilisable dans les domaines cosmétique et/ou dermatologique, qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur et notamment qui procure de la fraîcheur sans apport d'effet gras ou collant lors de l'application sur la peau, tout en ayant une bonne stabilité. On entend ici par « émulsion de bonne stabilité » une émulsion qui soit homogène et régulière, et qui ne se déphase (séparation de la phase aqueuse et de la phase huileuse) ni ne relargue d'huile, au moins pendant deux mois à 45°C.

[0007] La demanderesse a maintenant trouvé de manière surprenante que l'on pouvait obtenir une composition du type émulsion eau dans huile permettant d'atteindre ces objectifs, et notamment pouvant contenir une grande quantité d'eau tout en étant très stable, en utilisant l'association d'un organopolysiloxane élastomère réticulé oxyalkyléné et d'un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et au moins partiellement neutralisé.

[0008] L'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend des particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et en ce que la phase aqueuse comprend au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé.

[0009] On entend par milieu physiologiquement acceptable dans la présente invention, un milieu non toxique, compatible avec la peau (y compris l'intérieur des paupières), les muqueuses, les cheveux ou les lèvres d'êtres humains.

[0010] La composition de l'invention a l'avantage d'être homogène et de rester stable dans le temps, même quand elle contient une quantité importante de phase aqueuse interne. En outre, elle possède l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout d'électrolytes habituellement utilisés pour stabiliser les émulsions E/H. Elle peut donc être avantageusement exempte d'électrolytes.

[0011] Ainsi, l'invention a aussi pour objet l'utilisation de l'association de particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et d'au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, pour obtenir une émulsion eau-dans-huile stable.

[0012] L'invention a aussi pour objet l'utilisation de l'association de particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et d'au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, comme agent stabilisant d'une émulsion eau-dans-huile.

[0013] Par ailleurs, la composition de l'invention a l'avantage d'être très fraîche et non collante lors de l'application sur la peau, tout en ayant un toucher très confortable (douceur, absence d'irritation).

[0014] L'organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné utilisé dans la composition de l'invention permet d'assurer la dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse de l'émulsion.

[0015] Par « solide élastomère », on entend ici un matériau souple, déformable ayant des propriétés viscoélastiques

et notamment la consistance d'une éponge ou d'une sphère souple. Son module d'élasticité est tel que ce matériau résiste à la déformation et possède une capacité limitée à l'extension et à la contraction. Ce matériau est capable de retrouver sa forme originelle suite à un étirement. Cet élastomère est formé de chaînes polymériques de haut poids moléculaire dont la mobilité est limitée par un réseau uniforme de points de réticulation.

**[0016]** Les organopolysiloxanes de la composition de l'invention contiennent un ou plusieurs groupements oxyalkylénés et en particulier oxyéthylénés (OE), par exemple de 1 à 40 motifs oxyalkylénés, de préférence de 1 à 20, mieux de 10 à 20, de façon plus préférée de 12 à 20 et encore mieux de 12 à 18 motifs oxyalkylénés, pouvant former des chaînes polyoxyalkylénés et notamment polyoxyéthylénés. Ces groupements peuvent être pendants, en bout de chaîne ou destinés à lier deux parties de la structure siliconée. Les atomes de silicium portant ces groupements sont

avantageusement au nombre d'environ 1 à 10 et mieux de 1 à 6.

**[0017]** Bien que l'invention concerne plus spécialement les organopolysiloxanes à groupement(s) oxyéthyléné(s) (à savoir les groupements ne comportant que des groupements oxyéthylénés comme groupements oxyalkylénés), elle peut aussi concerner les organopolysiloxanes à groupement(s) oxypropyléné(s), c'est-à-dire ne comportant que des groupements oxypropylénés comme groupements oxyalkylénés. Les organopolysiloxanes peuvent aussi comporter à la fois un ou plusieurs groupement(s) oxyéthyléné(s), 1 à 20 (OE) par exemple, et un ou plusieurs groupement(s) oxypropyléné(s) (OP), 0 à 20 par exemple ; ces organopolysiloxanes sont appelés aussi des organopolysiloxanes à groupement(s) alkyléthoxy-propyléné(s). De préférence, le nombre de groupements oxyéthylénés est supérieur au nombre de groupements oxypropylénés.

**[0018]** Par ailleurs, la structure siliconée formant le squelette polymérique de l'organopolysiloxane à groupement(s) oxyalkyléné(s) est avantageusement une structure polydiméthylsiloxane (PDMS) dont éventuellement une partie des groupes méthyle est substituée par des groupements alkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>30</sub> et de préférence en C<sub>8</sub> à C<sub>24</sub>, et mieux de C<sub>10</sub> à C<sub>20</sub> ou phényle, soit en bout de chaîne soit pendants.

**[0019]** Par ailleurs, l'organopolysiloxane à groupement(s) oxyalkyléné(s) peut comporter un ou plusieurs squelette(s) siliconé(s) relié(s) entre eux par un ou plusieurs groupements oxyalkylénés et de préférence oxyéthylénés tels que définis précédemment, ou par un ou plusieurs groupements alkylénés, le nombre de groupement alkyléné allant de 1 à 30 et de préférence de 1 à 20. De préférence, il comporte au moins deux squelettes polymériques liés entre eux. Avantageusement, le ou les squelettes siliconés des organopolysiloxanes de la composition selon l'invention comportent de 26 à 80 atomes de silicium.

**[0020]** Les organopolysiloxanes élastomères utilisés dans la composition conforme à l'invention sont partiellement ou totalement réticulés et de structure tridimensionnelle. Inclus dans une phase huileuse, ils se transforment, selon le taux de phase huileuse utilisé, d'un produit d'aspect spongieux lorsqu'ils sont utilisés en présence de faibles teneurs en phase huileuse, en un gel homogène en présence de quantités de phase huileuse plus élevées. La gélification de la phase huileuse par ces élastomères peut être totale ou partielle.

**[0021]** Ces organopolysiloxanes élastomères peuvent se présenter sous forme de poudre, les particules constituant cette poudre ayant une taille allant généralement de 0,1 à 500 µm, de préférence de 3 à 200 µm et mieux de 3 à 50 µm, et pouvant être sphériques, plates ou amorphes avec, de préférence, une forme sphérique. Ils peuvent aussi se présenter sous forme de gel anhydre contenant l'organopolysiloxane élastomère dispersé dans une phase huileuse. Cette phase huileuse, appelée encore phase grasse liquide, peut comprendre tout corps non aqueux ou mélange de corps non aqueux, liquide à température ambiante (environ 25°C) et à la pression atmosphérique (760 mm de Hg).

**[0022]** Les organopolysiloxanes élastomères utilisés selon l'invention peuvent être choisis parmi les polymères réticulés obtenus par réaction d'addition et de réticulation en milieu non aqueux, en présence d'un catalyseur notamment du type platine, d'au moins :

- (a) un premier organopolysiloxane (i) ayant au moins deux groupes vinyliques en position  $\alpha$ - $\omega$  de la chaîne siliconée ; et
- (b) un second organopolysiloxane (ii) ayant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium par molécule et au moins un groupement oxyalkyléné notamment oxyéthyléné.

**[0023]** En particulier, l'organopolysiloxane (i) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) et est plus spécifiquement un  $\alpha$ - $\omega$ -diméthylvinyl polydiméthylsiloxane. L'organopolysiloxane (ii) est choisi notamment parmi les polydiméthylsiloxanes comportant un ou plusieurs atome(s) d'hydrogène, lié chacun à un atome de silicium, et un ou plusieurs groupements oxyéthylénés et éventuellement un ou plusieurs groupements oxypropylénés, liés à un atome de silicium via un radical alkylène ayant de 1 à 22 atomes de carbone.

**[0024]** Eventuellement les chaînes silicones des premiers et seconds organopolysiloxanes (i) et (ii) comportent des chaînes pendantes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et/ou des chaînes aryle.

**[0025]** Comme indiqué ci-dessus, les organopolysiloxanes élastomères utilisables dans la composition selon l'invention se présentent avantageusement dans une phase huileuse avec laquelle ils constituent un gel anhydre. Ce gel peut être notamment obtenu comme suit :

- (a) mélange du premier organopolysiloxane (i) et du second organopolysiloxane (ii) ;
- (b) ajout d'une phase huileuse au mélange de l'étape (a) ; et
- (c) polymérisation du premier organopolysiloxane (i) et du second organopolysiloxane (ii) en phase huileuse en présence d'un catalyseur de platine.

[0026] La phase huileuse utilisée lors de la fabrication du gel anhydre contient une ou plusieurs huiles liquides à températures ambiante (environ 25°C) choisies parmi les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles de silicone. Avantageusement, la phase huileuse est une phase liquide siliconée, contenant une ou plusieurs huiles choisies parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à chaîne linéaire ou cyclique, liquides à température ambiante et comportant éventuellement une chaîne alkyle ou aryle pendante ou en bout de chaîne, la chaîne alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

[0027] Les organopolysiloxanes de l'invention sont en particulier obtenus selon le mode opératoire des exemples 3, 4 et 8 du document US-A-5,412,004 et des exemples du document US-A-5,811,487.

[0028] Les organopolysiloxanes de la composition de l'invention sont par exemple celui commercialisé sous la référence KSG 21 par la société Shin Etsu ou le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du brevet US-A-5,412,004.

[0029] Le KSG 21 se présente sous forme d'un gel pâteux comprenant environ 28 % d'organopolysiloxane réticulé à groupement(s) oxyéthyléné(s) et 72 % d'huile de silicone (PDMS) ayant une viscosité de 6 cSt (soit  $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

[0030] Le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du document US-A-5,412,004 se présente sous la forme d'un gel pâteux contenant environ 33 % en poids d'organopolysiloxane réticulé à groupement(s) oxyéthyléné(s) et environ 67 % de PDMS 6 cSt (soit  $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ). L'organopolysiloxane contient environ 18 % d'oxyde d'éthylène en poids par rapport au poids total du polymère.

[0031] Le gel élastomère de l'invention a un comportement rhéologique plastique présentant une viscosité sous faible cisaillement voisin de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ou  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , allant de  $2 \cdot 10^6$  Poises à  $4 \cdot 10^6$  Poises ( $2 \cdot 10^5 \text{ Pa.s}$  à  $4 \cdot 10^5 \text{ Pa.s}$ ), et une viscosité dynamique de 15 à 50 Poises ( $1,5$  à  $5 \text{ Pa.s}$ ) pour une vitesse de cisaillement de  $200 \text{ s}^{-1}$  à  $t_{10 \text{ minutes}}$ , mesurée avec un rhéomètre à contrainte imposée, RS 75 (Haake) à 25°C en géométrie cône/plan ; caractéristique du cône : 20 mm de diamètre,  $1^\circ$  d'angle et 40  $\mu\text{m}$  de gap. Cet organopolysiloxane a, en outre, un comportement viscoélastique, avec un caractère élastique dominant aux faibles valeurs de la contrainte de cisaillement, défini comme suit :  $800 \text{ Pa} < G^*_{\text{plateau}} < 2.500 \text{ Pa}$  avec  $\delta_{\text{plateau}}$  voisin de  $10^\circ$ ,  $G^*_{\text{plateau}}$  représentant la consistance et  $\delta_{\text{plateau}}$  représentant l'élasticité, cette mesure étant faite à 1 Hz. Il présente un point éclair d'environ 170°C à la pression atmosphérique.

[0032] Pour le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du document US-A-5,412,004, la viscosité dynamique, dans les conditions indiquées ci-dessus, est de 45 Poises ( $4,5 \text{ Pa.s}$ ).

[0033] De façon préférentielle, le gel d'organopolysiloxane élastomère est présent dans la composition de l'invention en une quantité allant de 0,3 à 30 % en poids, et mieux de 1,5 à 18 % en poids par rapport au poids total de la composition, ce qui correspond à un taux d'organopolysiloxane élastomère en matière active allant de préférence de 0,1 à 10 % en poids et mieux de 0,5 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0034] L'organopolysiloxane élastomère de l'invention est en particulier un tensioactif de HLB (Balance Hydrophile Lipophile) d'environ 2,5.

[0035] La phase huileuse de la composition selon l'invention peut renfermer, outre l'huile éventuellement présente dans le gel anhydre en mélange avec l'organopolysiloxane élastomère réticulé, toutes les sortes d'huiles et de corps gras bien connus de l'homme du métier, comme par exemple les huiles d'origine végétale (jojoba, avocat, sésame, tournesol, maïs, soja, carthame, pépins de raisin), les huiles minérales (vaseline, isoparaffines), les huiles de synthèse (myristate d'isopropyle, octanoate de cétéaryle, polyisobutylène, palmitate d'éthyl-hexyle, alkyl benzoates), les huiles de silicone volatiles ou non volatiles telles que les polydiméthylsiloxanes et les silicones cycliques (cyclodiméthylsiloxanes ou cyclométhicones), et les huiles fluorées ou fluorosiliconées, ainsi que les mélanges de ces huiles.

[0036] De préférence, la phase huileuse de la composition de l'invention comprend au moins une huile volatile en une quantité d'au moins 1 % en poids et allant de préférence de 2 à 35 % en poids et mieux de 5 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition. Par huile volatile, on entend en particulier une huile susceptible de s'évaporer, en moins d'une heure, au contact de la peau ou des lèvres, ayant notamment une pression vapeur non nulle, en particulier allant de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg (à température ambiante et pression atmosphérique) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg. L'huile volatile peut être notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées (c'est-à-dire ne comportant que des carbones et des hydrogènes) à chaîne ramifiée telles que l'isohexadécane et l'isododecane, et parmi les huiles de silicone volatiles (c'est-à-dire les huiles de silicone ayant une viscosité inférieure à 8 cSt), telles que par exemple les silicones cycliques (cyclométhicones) comme la cyclopentaméthicone, la cyclotétraméthicone, la cyclohexaméthicone, et leurs mélanges.

[0037] La phase huileuse peut contenir, en outre d'autres constituants gras tels que les alcools gras comme l'alcool stéarylique, l'alcool cétylique et l'alcool cétéarylique, et les acides gras.

[0038] Quand la composition est utilisée comme composition démaquillante, notamment pour le démaquillage de la peau et/ou des yeux, elle peut comprendre de manière avantageuse une huile démaquillante. L'huile démaquillante

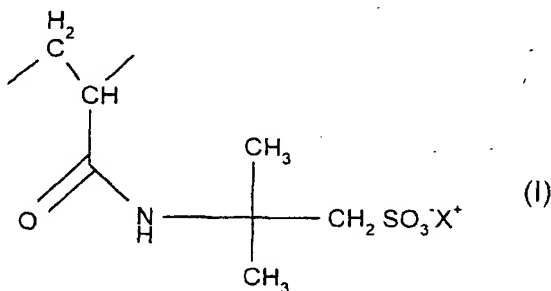
peut être choisie notamment parmi les esters d'acide gras comportant au moins 12 atomes de carbone et de préférence ceux obtenus à partir d'un alcool à chaîne droite ou ramifiée, comportant de 1 à 17 atomes de carbone et d'un acide gras à chaîne droite ou ramifiée, comportant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 22 atomes de carbone. Il s'agit de préférence de mono- ou de di-esters. De manière préférée, ces esters ne comportent aucune insaturation et/ou aucun groupement éther ou hydroxyle. De façon encore plus avantageuse, il s'agit d'un ester saturé qui ne renferme aucun groupement éther ni hydroxyle.

**[0039]** Comme ester d'acide gras utilisable comme huile démaquillante, on peut citer notamment le palmitate d'éthyl-2 hexyle (ou palmitate d'octyle), le myristate d'éthyl-2 hexyle (ou myristate d'octyle), le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle, l'adipate de di-isopropyle, l'hexanoate d'éthyl-2 hexyle, le laurate d'éthyle, le myristate de méthyle, l'octanoate d'octyldodécyle, le néopentanoate d'isodécyle, le myristate d'éthyle, le propionate de myristyle, l'éthyl-2 hexanoate d'éthyl-2 hexyle, l'octanoate d'éthyl-2 hexyle, le caprate/caprylate d'éthyl-2 hexyle, le palmitate de méthyle, le myristate de butyle, le myristate d'isobutyle, le palmitate d'éthyle, le laurate d'isohexyle, le laurate d'hexyle, l'isostéarate d'isopropyle, et leurs mélanges.

**[0040]** La phase huileuse est présente dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 5 à 50 % et de préférence de 5 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0041]** Les polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfoniques) utilisables dans la composition de l'invention sont réticulés et neutralisés. On entend dans la présente invention par « neutralisés » des polymères totalement ou pratiquement totalement neutralisés, c'est-à-dire au moins neutralisés à 90 %. Ces polymères sont hydrosolubles ou gonflables dans l'eau. Ils sont en général caractérisés par le fait qu'ils comprennent, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9 % en poids de motifs de formule générale (I) suivante :



dans laquelle  $X^+$  désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10 % mol des cations  $X^+$  pouvant être des protons  $H^+$  ;

b) de 0,01 à 10 % en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère de réticulation ayant au moins deux doubles liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définies par rapport au poids total du polymère.

**[0042]** De façon préférentielle, les polymères de l'invention comportent un nombre de motifs de formule (I) dans une quantité suffisamment élevée pour obtenir des particules de polymère dont le volume hydrodynamique en solution d'eau présente un rayon allant de 10 à 500 nm et dont la distribution est homogène et unimodale.

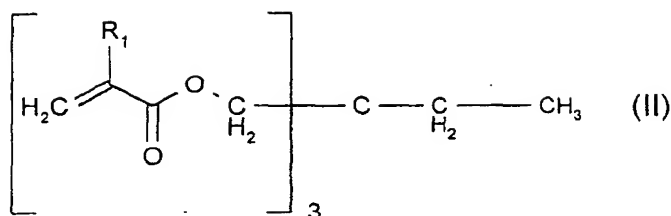
**[0043]** Les polymères selon l'invention plus particulièrement préférés comprennent de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (I) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

**[0044]** Dans la formule (I),  $X^+$  représente un cation ou un mélange de cations choisis en particulier parmi un proton, un cation de métal alcalin, un cation équivalent de celui d'un métal alcalino-terreux ou l'ion ammonium.

**[0045]** Plus particulièrement, 90 à 100 % mole des cations sont des cations  $NH_4^+$  et 0 à 10 % mole sont des protons ( $H^+$ ).

**[0046]** Les monomères de réticulation ayant au moins deux doubles liaisons oléfiniques sont choisis par exemple parmi le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycoldiallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le tétrallyl-oxéthanoyl ou d'autres allyl ou vinyléthers d'alcools polyfonctionnels, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, la triallylamine, le triméthylolpropanediallyléther, le méthylène-bis-acrylamide ou le divinylbenzène.

**[0047]** Les monomères de réticulation ayant au moins deux doubles liaisons oléfiniques sont plus particulièrement choisis parmi ceux répondant à la formule générale (II) suivante :



dans laquelle  $\text{R}_1$  désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  et plus particulièrement méthyle. Le monomère de réticulation est de préférence le triméthylol propane triacrylate (composé de formule II où  $\text{R}_1$  est l'hydrogène).

**[0048]** Les polymères particulièrement préférés sont ceux présentant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minute dans une solution d'eau à 2 % et à une température d'environ 25°C, supérieure ou égale à 1000 cPs (ou 1000 mPa.s) et plus préférentiellement allant de 5000 à 40.000 cPs (5000 à 40.000 mPa.s) et plus particulièrement de 6500 à 35.000 cPs (6500 à 35.000 mPa.s).

**[0049]** Les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés utilisés dans la composition de l'invention peuvent être obtenus selon le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

(a) on disperse ou on dissout le monomère acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique sous forme libre dans une solution de tertio-butanol ou d'eau et de tertio-butanol;

(b) on neutralise la solution ou la dispersion de monomère obtenue en (a) par une ou plusieurs bases minérales ou organiques, de préférence l'ammoniaque  $\text{NH}_3$ , dans une quantité permettant d'obtenir un taux de neutralisation des fonctions acides sulfoniques du polymère allant de 90 à 100% ;

(c) on ajoute à la solution ou dispersion obtenue en (b), le ou les monomères réticulants ;

(d) on effectue une polymérisation radicalaire classique en la présence d'amorceurs de radicaux libres à une température allant de 10 à 150°C ; le polymère précipitant dans la solution ou la dispersion à base de tertio-butanol.

**[0050]** Le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) utilisé dans la composition de l'invention peut être notamment le produit commercialisé par la société Hoechst sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryldiméthyltauramide).

**[0051]** Le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, utilisé dans la composition de l'invention est de préférence présent en une quantité allant de 0,1 à 10 % en poids de matière active, mieux de 0,2 à 5 % en poids et plus préférentiellement de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

**[0052]** Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition selon l'invention comporte au moins 65 % en poids de phase aqueuse par rapport au poids total de la composition et de préférence au moins 75 % du poids total de la composition en vue d'apporter un maximum de fraîcheur. La phase aqueuse peut constituer jusqu'à 90 % du poids total de la composition.

**[0053]** Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'eau constitue au moins 40 % et de préférence au moins 50 % du poids total de la composition.

**[0054]** La composition selon l'invention constitue de préférence une composition cosmétique. On entend par « composition cosmétique » un produit ayant un aspect, une odeur et un toucher agréables, et destiné à une application topique. Cette composition trouve son application dans un grand nombre de traitements notamment cosmétiques de la peau, y compris du cuir chevelu, des cheveux, des ongles, et/ou des muqueuses. en particulier pour le soin, le nettoyage et/ou le maquillage et/ou la protection solaire de la peau et/ou des muqueuses, ainsi que pour la préparation d'une crème destinée au traitement de la peau, plus particulièrement de la peau grasse (apport de fraîcheur).

**[0055]** Aussi, la présente invention a pour objet l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie ci-dessus, pour le traitement, la protection, le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.

**[0056]** La présente invention a encore pour objet un procédé de traitement cosmétique de la peau, y compris du cuir chevelu, des cheveux, et/ou des lèvres, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau, les cheveux et/ou les lèvres, une composition telle que définie ci-dessus.

**[0057]** L'invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus pour la fabrication d'une crème destinée au traitement des peaux grasses.

**[0058]** De façon connue, la composition de l'invention peut contenir également des adjuvants habituels dans les

domaines cosmétique et/ou dermatologique, tels que les actifs, les conservateurs, les antioxydants, les agents complexants, les solvants, les parfums, les charges, les bactéricides, les absorbeurs d'odeur, les matières colorantes (colorants et pigments) et encore les vésicules lipidiques. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse, dans la phase aqueuse et/ou dans les vésicules lipidiques.

[0059] Comme solvants hydrophiles, on peut citer par exemple les alcools inférieurs comportant 2 à 8 atomes de carbone, comme l'éthanol et l'isopropanol, et les polyols comme la glycérine et les glycols.

[0060] Comme charges pouvant être utilisées dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les poudres de matériaux organiques naturels tels que les amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, notamment les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinate, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch.

[0061] La composition est de préférence exempte d'actif instable en milieu oxydant en une teneur de 0,01 à 20 % du poids de la composition.

[0062] Aussi, l'invention a encore pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend des particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et en ce que la phase aqueuse comprend au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, la dite composition étant exempte d'actif instable en milieu oxydant en une teneur de 0,01 à 20 % du poids total de la composition.

[0063] Les exemples ci-après de compositions selon l'invention sont donnés à titre d'illustration et sans caractère limitatif. Les quantités y sont données en % en poids, sauf mention contraire.

#### Exemple 1 : crème pour le corps

##### A. Phase huileuse

[0064]

- Cyclohexaméthicone 15 %
- Silicone modifiée (exemple 3 du brevet US-5,412,004) 8 % (soit 2,64 % de matière active)

##### B. Phase aqueuse

[0065]

- Glycérine 5 %
- Hostacerin AMPS 1 %
- Eau 71 %

[0066] Mode opératoire : on prépare séparément les deux phases et on introduit la phase aqueuse gélifiée dans la phase huileuse sous agitation.

[0067] On obtient une crème blanche très stable dans le temps et conférant une grande sensation de fraîcheur lors de l'application sur la peau.

#### Exemple 2 : crème pour le visage

##### A. Phase huileuse

[0068]

- Cyclohexaméthicone 10 %
- Isohexadecane 5 %
- Silicone modifiée (exemple 3 du brevet US-5,412,004) 3 %

(soit 0,99 % de matière active)

## B. Phase aqueuse

## [0069]

- 5 - Hostacerin AMPS 1 %  
 - Conservateur 0,4 %  
 - Eau qsp 100 %

10 [0070] Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1. On obtient une émulsion lisse, douce et fraîche, non collante, ayant une viscosité d'environ 38 UD (soit 90 poises = 9 Pa.s) (mesurée à environ 25°C avec un viscosimètre Rhéomat Mettler, mobile 4).

## Exemples comparatifs :

15 [0071] On a remplacé dans l'exemple 2 l'Hostacerin AMPS par des agents gélifiants habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques, en une quantité équivalente :

- 20 - Le carbopol (commercialisé par la société Goodrich) est un polymère carboxyvinylique (nom CTFA : carbomer).  
 - Le Sepigel 305 (commercialisé par la société SEPPIC) est une émulsion inverse de copolymère réticulé obtenu à partir d'acrylamide et de sel de sodium d'acide 2-acrylamido-2-propanesulfonique, dans un rapport en % de mole d'environ 70/30 à 30/70 et de préférence de 60/40 à 40/60, et d'un monomère polyfonctionnel comme agent réticulant. Ce copolymère est plus particulièrement décrit dans le document EP-A-503853.  
 25 - Le Pemulen (commercialisé par la société Goodrich) est un copolymère d'acide ou d'anhydride carboxylique monooléfiniquement insaturé en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> et d'ester d'acide acrylique comportant une chaîne grasse ayant de 10 à 30 atomes de carbone (nom CTFA : acrylates/C10-C30 alkylacrylate crosspolymer).

30 [0072] Le tableau indiqué ci-dessus montre nettement les avantages de la composition selon l'invention par rapport aux compositions contenant à la place du polymère utilisé selon l'invention, un gélifiant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques.

Tableau

Composition	Exemple 2 selon l'invention	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3
35 Cyclohexaméthicone	10 %	10 %	10 %	10 %
Hydrocarbure ramifié	5 %	5 %	5 %	5 %
Silicone modifiée	3 %	3 %	3 %	3 %
Hostacerin AMPS	1 %	-	-	-
40 Sepigel 305	-	2,5 % (soit 1 % de matière active)	-	-
Carbopol	-	-	1 %	-
45 Pemulen	-	-	-	1 %
Conservateur	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %
Eau	Qsp 100 %	Qsp 100 %	Qsp 100 %	Qsp 100 %
50 Viscosité à environ 25°C (Viscosimètre Rhéomat Mettler)	90 poises (9 Pa.s)	57 poises (5,7 Pa.s)	52 poises (5,2 Pa.s)	Inférieure à 5 poises (< 5 Pa.s)

Composition	Exemple 2 selon l'invention	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3
55				



(suite)

5	Aspect macroscopique	Emulsion lisse, douce, fraîche et non collante, reste stable après 2 mois à toutes températures après cycles de congélation.	Emulsion fluide, d'aspect huileux avec un relargage d'huile. Dephasage après 15 jours.	Emulsion fluide, toucher collant et poisseux, avec un effet rêche. Dephasage après cycles de congélation.	Emulsion très fluide, d'aspect hétérogène, pas lisse, mais granuleuse, au toucher collant. Dephasage après cycles de congélation.
10					
15	Aspect au microscope	Emulsion régulière, aux bords nets	Emulsion irrégulière et grossière avec de larges plages de relargage	Dispersion grossière, rapidement déstabilisée avec séparation des phases	Dispersion hétérogène

**Exemple 3 : Crème hydratante***A. Phase huileuse***[0073]**

- Cyclométhicone 10 %
- Hydrocarbure ramifié 5 %
- Silicone modifiée (exemple 3 du brevet US-5,412,004) 5 %

(soit 1,65 % de matière active)

*B. Phase aqueuse***[0074]**

- Hostacerin AMPS 1 %
- Glycérine 7 %
- Conservateur 0,4 %
- Eau qsp 100 %

**[0075]** Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1. On obtient une émulsion lisse, douce et fraîche, non collante.

**Exemple 4 : Démaquillant pour peaux sèches et sensibles***A. Phase huileuse***[0076]**

- Cyclopentaméthicone 10 %
- Huile minérale 5 %
- Palmitate d'isopropyle 10 %
- Silicone modifiée (exemple 3 du brevet US-5,412,004) 10 %

(soit 3,3 % de matière active)

*B. Phase aqueuse*

[0077]

- 5 - Hostacerin AMPS 0,5 %
- Glycérine 3 %
- Conservateur 0,4 %
- Eau qsp 100 %

10 Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1. On obtient une émulsion souple, douce et fraîche, facile à étaler. Cette émulsion a de bonnes propriétés de démaquillage et laisse la peau nette, fraîche et mate.

**Exemple 5 : Fond de teint matifiant**

*A. Phase huileuse*

15

[0078]

- Cyclohexaméthicone 10 %
- Hydrocarbure ramifié 5 %
- 20 - Palmitate d'isopropyle 10 %
- Silicone modifiée (exemple 3 du brevet US-5,412,004) 15 %

(soit 4,95 % de matière active)

25 *B. Phase des charges et pigments*

[0079]

- Pigments rouges, bruns, jaunes 5 %
- 30 - Amidon réticulé (DRY-FLO de la société National Starch) 5 %

*C. Phase aqueuse*

[0080]

35

- Hostacerin AMPS 1 %
- Glycérine 7 %
- Conservateur 0,4 %
- Eau qsp 100 %

40

[0081] Mode opératoire : on prépare séparément les phases aqueuse et huileuse. On disperse les pigments et charges dans la phase huileuse et on introduit la phase aqueuse gélifiée dans la phase huileuse sous agitation.

[0082] On obtient un fond de teint doux et très agréable à utiliser, donnant un aspect lisse et mat à la peau.

45

**Revendications**

1. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse, **caractérisée en ce que** la phase huileuse comprend des particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et en ce que la phase aqueuse comprend au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé.
- 50 2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'organopolysiloxane élastomère comporte au moins un groupement oxyéthyléné.
- 55 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'organopolysiloxane élastomère ne comporte que des groupements oxyéthylénés comme groupements oxyalkylénés.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'organopolysiloxane élastomère est obtenu par réaction d'addition et de réticulation en milieu non aqueux, en présence d'un catalyseur, d'au moins :

- un premier organopolysiloxane (i) ayant au moins deux groupements vinyliques en position  $\alpha$ - $\omega$  de la chaîne siliconée par molécule ; et
- un second organopolysiloxane (ii) ayant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium par molécule et au moins un groupement oxyalkyléné.

5. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le premier organopolysiloxane (i) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes.

6. Composition selon la revendication 4 ou 5, **caractérisée en ce que** le premier organopolysiloxane (i) est un  $\alpha$ - $\omega$ -diméthylvinyl polydiméthylsiloxane.

7. Composition selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisée en ce que** le second organopolysiloxane (ii) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes ayant un ou plusieurs atomes d'hydrogène et un ou plusieurs groupements oxyalkylénés liés à un atome de silicium via un radical alkylène ayant de 1 à 22 atomes de carbone.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'organopolysiloxane élastomère est sous forme d'un gel obtenu selon les étapes suivantes :

- (a) mélange du premier et second organopolysiloxanes (i) et (ii) ;
- (b) ajout d'une phase huileuse au mélange de l'étape (a) ;
- (c) polymérisation du premier et second organopolysiloxanes (i) et (ii) en phase huileuse en présence d'un catalyseur de platine.

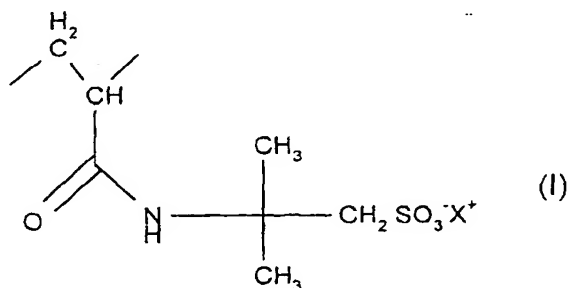
9. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le gel a un caractère élastique dominant aux faibles valeurs de la contrainte de cisaillement, défini comme suit :  $800 \text{ Pa} < G^*_{\text{plateau}} < 2500 \text{ Pa}$  avec  $\delta_{\text{plateau}}$  voisin de  $10^\circ$ ,  $G^*_{\text{plateau}}$  représentant la consistance et  $\delta_{\text{plateau}}$  représentant l'élasticité, cette mesure étant faite à 1 Hz.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les particules d'organopolysiloxane élastomère ont une taille allant de 3 à 200  $\mu\text{m}$  et de préférence de 3 à 50  $\mu\text{m}$ .

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'organopolysiloxane élastomère est présent en une quantité en matière active allant de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé comprend, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (I) suivante :



dans laquelle  $\text{X}^+$  désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations  $\text{X}^+$  pouvant être

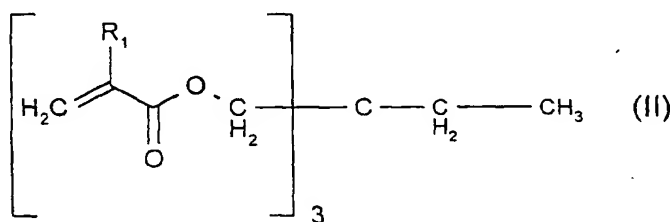
des protons  $H^+$  ;

b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère de réticulation ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définies par rapport au poids total du polymère.

13. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) comporte de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (I) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

14. Composition selon la revendication 12 ou 13, **caractérisée en ce que** dans la formule (I) le cation  $X^+$  est  $NH_4^+$ .

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, **caractérisée en ce que** les monomères de réticulation répondent à la formule générale (II) suivante:



dans laquelle  $R_1$  désigne hydrogène ou un alkyle en  $C_1-C_4$ .

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, **caractérisée en ce que** le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) est réticulé par le triméthylol propane triacrylate.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la quantité de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) va de 0,1 à 10 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase huileuse est présente en une quantité allant de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase huileuse contient au moins une huile de silicone volatile.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase aqueuse représente au moins 65 % en poids par rapport au poids total de la composition.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est exempte d'électrolyte.

22. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse, **caractérisée en ce que** la phase huileuse comprend des particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et en ce que la phase aqueuse comprend au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, la dite composition étant exempte d'actif instable en milieu oxydant en une teneur de 0,01 à 20 % du poids total de la composition.

23. Utilisation cosmétique de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, pour le traitement, la protection, le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.

## EP 1 136 058 A1

24. Procédé de traitement cosmétique de la peau, y compris du cuir chevelu, des cheveux, et/ou des lèvres, **caractérisé** par le fait que l'on applique sur la peau, les cheveux et/ou les lèvres, une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

5 25. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 pour la fabrication d'une crème destinée au traitement des peaux grasses.

10 26. Utilisation de l'association de particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et d'au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, pour obtenir une émulsion eau-dans-huile stable.

15 27. Utilisation de l'association de particules d'un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné et d'au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, comme agent stabilisant d'une émulsion eau-dans-huile.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 01 40 0373

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 5 470 551 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 28 novembre 1995 (1995-11-28) * revendications 1-21 *	1	A61K7/02 C08J3/09 C08L83/12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 juillet 1999 (1999-07-30) & JP 11 092335 A (KOSE CORP), 6 avril 1999 (1999-04-06) * abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 avril 1999 (1999-04-30) & JP 11 021227 A (KOSE CORP), 26 janvier 1999 (1999-01-26) * abrégé *	1	
A	US 5 412 004 A (ISOBE KENICHI ET AL) 2 mai 1995 (1995-05-02) * revendications 1-19 *	1	
A	US 5 262 087 A (TACHIBANA KIYOMI ET AL) 16 novembre 1993 (1993-11-16) * revendication 1 *	1	
P,A	EP 1 055 406 A (OREAL) 29 novembre 2000 (2000-11-29) * revendication 1 *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>27 juin 2001</b>	Examineur <b>Depijper, R</b>
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P40022)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 0373

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-06-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5470551 A	28-11-1995	FR 2681245 A	19-03-1993
		AT 131038 T	15-12-1995
		AU 672759 B	17-10-1996
		AU 2650192 A	27-04-1993
		CA 2096430 A	18-03-1993
		DE 69206595 D	18-01-1996
		DE 69206595 T	02-05-1996
		DK 557512 T	22-04-1996
		EP 0557512 A	01-09-1993
		ES 2080518 T	01-02-1996
		WO 9305762 A	01-04-1993
		GR 3018966 T	31-05-1996
		JP 3023925 B	21-03-2000
		JP 6505504 T	23-06-1994
JP 11092335 A	06-04-1999	AUCUN	
JP 11021227 A	26-01-1999	AUCUN	
US 5412004 A	02-05-1995	JP 5140320 A	08-06-1993
		JP 6040847 A	15-02-1994
		JP 6040848 A	15-02-1994
		EP 0545002 A	09-06-1993
US 5262087 A	16-11-1993	JP 2840900 B	24-12-1998
		JP 5124931 A	21-05-1993
EP 1055406 A	29-11-2000	FR 2794125 A	01-12-2000
		BR 0001817 A	06-02-2001
		JP 2001019850 A	23-01-2001

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

...

...

...